

В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, Д.В. Лесечко, Т.В. Лоскутова

Фізико-хімічні умови нанесення, структура та властивості покриттів за участю титану і алюмінію на технічному залізі

НТУУ «КПІ», Україна, 03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, 8(044)454-93-10, marina351@rambler.ru

Встановлено фізико – хімічні умови процесу титаноалітування сплавів в закритому реакційному просторі в середовищі хлору за умов зниженого тиску. Показана можливість одночасного насичення сплавів титаном та алюмінієм в широкому діапазоні концентрацій насичуючих елементів у вихідній суміші. Досліджено фазовий та хімічний склад, структуру, мікротвердість дифузійних шарів сформованих на технічному залізі після титанування, азотування з наступним титануванням, титаноалітуванням.

Ключові слова: дифузійна металізація, фазовий склад, хімічний склад, титан, алюміній, покриття, мікротвердість

Стаття постуила до редакції 22.07.2009; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

Широке розповсюдження в хіміко – термічній обробці отримали методи поверхневої модифікації сталей та твердих сплавів з використанням хлоридної фази. Дифузійне насичення з газової фази має суттєві переваги в порівнянні з іншими методами: високу продуктивність та економічність, можливість гнучкого управління процесу, високу якість покриттів [1 - 3]. Таким чином, значний інтерес становить дослідження факторів, які впливають на стан газового середовища, фазовий та хімічний склад покриттів. Хлоридні газові середовища успішно використовують для титанування, хромування, алітування металів та сплавів. Відомо, що в процесі хіміко – термічної обробки відбувається взаємодія матеріалу основи з хлоридами насичуючих металів [1, 4 - 6]. Причому, термодинамічний аналіз реакційних систем дає змогу визначити принципову можливість насичення тим чи іншим елементом, або групою елементів, дозволить вибрати оптимальні технологічні параметри процесу (склад вихідних реагентів, температура, тиск)[1, 4, 5].

I. Постановка задачі

Алітування – відомий процес хіміко – термічної обробки, який полягає в насиченні металів та сплавів алюмінієм з метою підвищення жаростійкості, корозійної та ерозійної стійкості [1, 2, 7]. Титаноалітування – це одночасне або послідовне насичення металів та сплавів титаном та алюмінієм. Титаноалітовані шари на сталі У8А поєднують

високу зносостійкість в умовах тертя ковзання без змашування, характерну для покриттів на основі карбіду ТіС, із значною жаростійкістю [7, 8]. Науково – технічна інформація щодо фізико – хімічних умов титаноалітування сталей та твердих сплавів, структури та властивостей комплексних покриттів неповна [7, 8].

Таким чином метою роботи є визначення фізико – хімічних умов нанесення комплексних покриттів на метали та сплави за участю титану та алюмінію в середовищі хлору за умов зниженого тиску, створення на основі отриманих даних практичних рекомендацій щодо технології процесів отримання на сталях та твердих сплавах комплексних покриттів; встановлення фазового складу та структури отриманих покриттів на технічному залізі.

II. Матеріали та методика досліджень

В роботі при оцінці фізико – хімічних умов титаноалітування було використано термодинамічний підхід направлений на теоретичне визначення рівноважного складу закритих систем. При цьому було вирішено наступні задачі: визначено за прийнятих умов рівноважний склад реакційного середовища з урахуванням існування різних сполук в газовому та конденсованому станах; визначено вплив титану та алюмінію, елементів основи та повітря, тиску, температури на склад реакційного простору. Як припущення, реакційне середовище з точки зору формування комплексного титаноалітованого покриття повинно відповідати наступним вимогам:

– парціальний тиск хлоридів титану та

алюмінію повинен бути достатньо високим для протікання процесу насичення;

- серед конденсованих фаз присутні речовини, які відповідають типу покриття, що наносять;
- в газовій фазі повинні бути хлориди титану та алюмінію різної валентності, що робить вірогідним протікання зворотніх транспортних реакцій;

- вміст в газовій та конденсованій фазах баластних шкідливих домішок в інтервалі температур насичення повинен бути мінімальним.

Таким чином, при комплексному насиченні можливість транспорту титану та алюмінію буде визначатися парціальним тиском їх хлоридів, а фазовий склад покриття – фазовим складом конденсованих речовин при температурах насичення.

Рівновагу оцінювали в інтервалі температур 300 – 1500 К для систем за участю титану, алюмінію, вуглецю, азоту, кисню, заліза та кобальту за методикою [5].

Склад та властивості покриттів на технічному залізі визначали відомими методами фізичного матеріалознавства.

III. Результати досліджень

Деякі з досліджених у роботі систем за участю титану, алюмінію, хлору, вуглецю, кисню наведені в таблиці 1. Для складу системи 1 характерна присутність в газовій фазі хлоридів титану $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$. Загальною характеристикою хлоридів є збільшення парціального тиску зі зростанням температури. Причому хлорид $TiCl_2$ відзначається найбільш високим тиском серед трьох хлоридів титану в усьому дослідженому інтервалі температур і має найбільш високий тиск при температурі 1500К. Хлориди $TiCl_3$ та $TiCl_4$ досягають максимального тиску відповідно при температурах 1400 та 1200К.

Серед конденсованих фаз карбід титану TiC стабільно існує в усьому дослідженому інтервалі температур. В той же час область існування в конденсованому стані хлоридів титану $TiCl_2$ обмежується температурою 1000К, при якій його вміст становить 0,6 моль і збільшується до 1,0 моля при падінні температури до 400К.

Для газової фази (система 2) за участю алюмінію, хлору та вуглецю розрахунки показали присутність чотирьох хлоридів алюмінію $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 . Температури максимального парціального тиску хлоридів алюмінію лежать в дослідному інтервалі температур. Так для хлориду Al_2Cl_6 максимальний парціальний тиск має місце при температурі 500К, для хлориду $AlCl_3$ при температурі 1000 К, а для хлоридів алюмінію $AlCl$, $AlCl_2$ при температурі 1500К. При температурі насичення 1200-1400 К максимальний парціальний тиск мають хлориди $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$. Слід зазначити присутність в газовій фазі атомарного алюмінію, парціальний тиск якого зростає з підвищенням температури і становить при 1500 К 3 Па.

В конденсованому стані знаходиться частково

алюміній у вигляді карбїду Al_4C_3 , а також залишок алюмінію, кількість якого зменшується з підвищенням температури.

Для систем за участю двох насичуючих металів титану та алюмінію (система 5) характерна присутність в газовій фазі хлоридів обох металів.

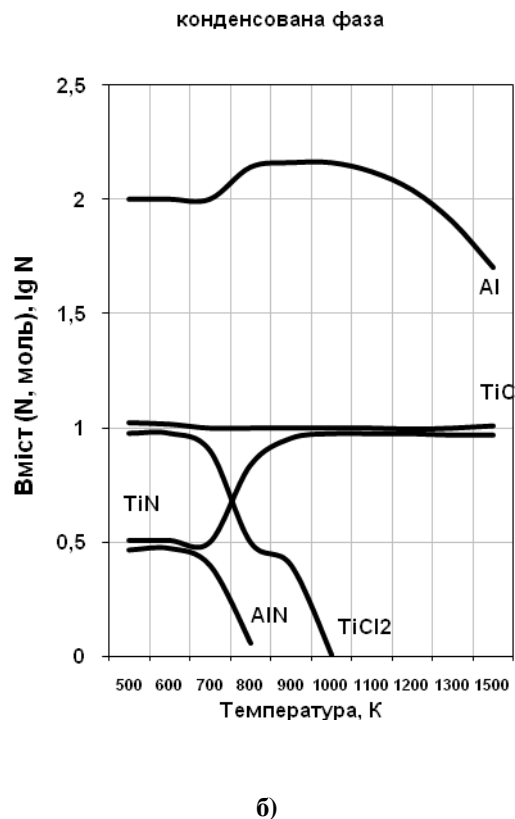
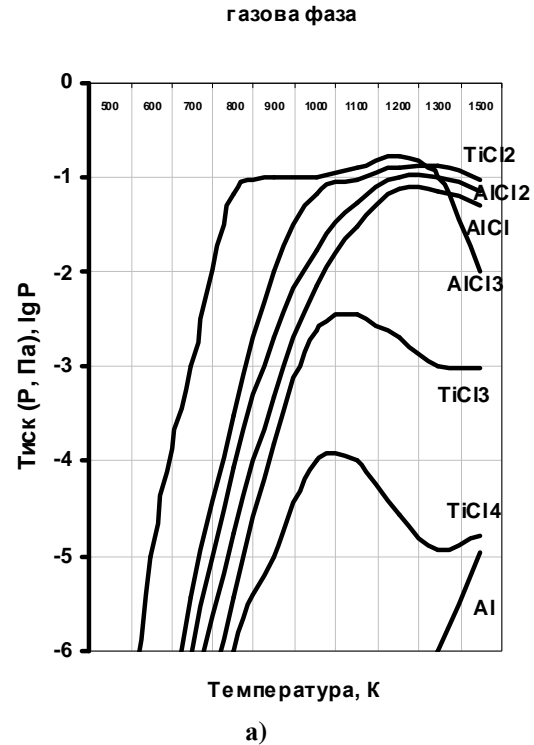


Рис. 1. Рівноважний склад системи: Cl-N-C-Al-Ti=2.0-1.0-1.0-2.5-2.5 моль; P=10⁵Па; **а** – газова фаза; **б** – конденсована фаза.

Рівноважний склад реакційного середовища* при температурах 1173 – 1373 К і тиску в системі 10^5 Па

№	Склад системи, моль	Склад середовища	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	2	3	4
1	Ti-C-Cl=5:1:2	TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	Ti, TiCl ₂ , TiC
2	Al-C-Cl=5:1:2	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆	Al, Al ₄ C ₃
3	Al-C-Cl-N=5:1:2:1	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆	Al, AlN, Al ₄ C ₃
4	Al-Cl-N=5:2:1	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆	Al, AlN
5	Ti-Al-C-Cl=2,5:2,5:1:2	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	Al, Ti, TiCl ₂ , TiC
6	Ti-Al-C-Cl-N =2,5:2,5:1:2:1	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	Al, AlN, TiCl ₂ , TiN TiC,
7	Ti-Al-C-Cl-N =2,5:2,5:0,1:2:1	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	Al Ti, , TiCl ₂ , TiN TiC,
8	Ti-Al-C-Cl-N =2,5:2,5:1:2:0,1	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	Al Ti, , TiCl ₂ , TiN TiC,
9	Ti-Al-C-Cl-N-Fe =2,5:2,5:1:2:1:1	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , FeCl ₂ TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	Al, AlN, Fe, TiCl ₂ , TiN TiC,
10	Ti-Al-C-Cl-Fe =2,5:2,5:1:2:1	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , FeCl ₂ TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	Al, Fe, Ti, TiCl ₂ , TiC
11	Ti-Al-Cl-Fe =2,5:2,5:2:1	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , FeCl ₂ TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	Al, Fe, Ti, TiCl ₂
12	Ti-Al-C-Cl-Fe-Ni-Cr =2,5:2,5:1:2:1:0,5:1	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , FeCl ₂ , Cr, CrCl, CrCl ₂ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	Al, Fe, Ni, Cr, Ti, TiCl ₂ , TiC
13	Ti-Al-C-Cl-Fe-Co-W =2,5:2,5:1:2:1:0,5:1	Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , FeCl ₂ , WCl ₂ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	Al, Fe, Co, W, Ti, TiCl ₂ , TiC
14	Ti-Fe-Cl =1:2:2	Ti, TiCl, TiCl ₂ , TiCl ₃	Fe, TiCl ₂

Слід зазначити, що склад відповідних хлоридів металів та їх парціальний тиск (система 5) не відрізняється від відповідних показників (система 1, 2). Серед конденсованих речовин встановлено наявність алюмінію, титану та його сполук TiC та TiCl₂. Останній існує до температури 1100К.

Введення азоту (система 6) в кількості 1 моль до систем за участю Ti – Al – Cl – C супроводжується появою серед конденсованих фаз нітридів титану та алюмінію (рис.1). Слід зауважити, що кількість нітриду титану зростає зі збільшенням температури до 800 К від 0,5 до 1,0 моля і надалі залишається незмінною до 1500 К. Нітрид алюмінію перестає існувати серед конденсованих речовин при температурі 900 К. При цьому карбід титану TiC залишається стабільним в кількості 1,0 моля усьому дослідженому інтервалі температур.

Зменшення кількості вуглецю або азоту в системі 7, 8 не позначається на стабільності існування в конденсованому стані нітриду та карбиду титану. В

той же час розрахунки рівноважного складу показали відсутність серед конденсованих фаз нітриду алюмінію AlN та карбиду алюмінію Al₄C₃.

Склад газової та конденсованої фаз систем за участю заліза (системи 9, 10, 11) від вже досліджених відрізняється лише присутністю хлориду FeCl₂ в газовій фазі, парціальний тиск якого на кілька порядків нижчий в дослідженому інтервалі температур за тиск хлоридів титану та алюмінію. Схожим чином ведуть себе хлориди хрому та нікелю.

У відповідності до отриманих результатів парціальний тиск хлоридів нікелю та хрому в системах за їх участю виявився незначним (системи 12, 13).

Результати досліджень фазового та хімічного складу, мікротвердість отриманих в роботі покриттів наведено в таблиці 2. Мікроструктури титаноалітованого технічного заліза наведено на рис. 2 Безпосередньо шар сполук після травлення 3% розчином азотної кислоти в етиловому спирті має

Таблиця 2

Фазовий та хімічний склади, властивості покриттів на технічному залізі

Вид обробки, температура, °С, та час насичення, год	Фазовий склад покриття	Періоди кристалічної ґратки, нм	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа	Хімічний склад* % моль		
					Ti	Al	Fe
Титанування 1050; 4,0	Fe ₂ Ti	a=0,4790 c=0,7801	8,0	7,0	32,0	-	67,5
	Fe _α (Ti)*	a=0,28762	50,5	-	-	-	-
Азотування 540; 18,0	Fe ₂₋₃ N	a=0,4797 c=0,4419	12,5	3,6	-	-	-
	Fe ₄ N	-	10,0	10,5	-	-	-
Титаноалітування 1050; 4,0	Al ₂ O ₃	a=0,47576 c=1,30193	25,0 – 34,0	6,0 – 8,5	56,2	17,7	26,1
	Fe ₂ (Ti,Al) ₄	a=1,12969					
	Fe _α (Ti,Al)	a=0,28701	40,0	-	5,1	7,6	87,3
Титанування з попереднім азотуванням 1050; 4,0	TiN	a=0,4230	5,5	26,0	49,9	-	0,4
	Fe _α (N)+Fe ₄ N	-	60,0	-	-	-	-
Титаноалітування з попереднім азотуванням 1050; 4,0	Al ₂ O ₃	a=0,47576 c=1,30191	35,0 – 40,0	6,0 – 9,0	52,6	15,3	32,1
	Fe ₂ (Ti,Al) ₄	a=1,2940					
	Fe _α (Ti,Al)*	a=0,2877	17,0 – 25,0	-	5,9	7,4	86,7
	TiN	a=0,42522	3,0 – 4,9	24,0	-	-	-

світлий колір і чітку, рівну границю розподілу з основою розташована на зовнішній стороні дифузійної зони. Зона під шаром сполук після травлення проявляється у вигляді стовбчастих кристалів. На границях кристалів, а також в окремих зернах розташовані світлі кристали, розмір яких безпосередньо біля шару сполук складає 1,5-2,0 мкм і зменшується зі збільшенням відстані від поверхні.

Зона стовбчастих кристалів сформувалася під час процесу, який відбувався при температурі 1050°С. Під час насичення аустеніту титаном та алюмінієм, які як відомо відносяться до елементів розширюючих область існування α - фази, відбувається γ – α перетворення. Кристали α - фази ростуть в напрямку дифузійного підводу титану та алюмінію від поверхні в основу і утворюють шар з характерною стовбчастою будовою. Переважаюча дифузія по границям зерен, як було показано в роботі титану супроводжується формуванням окремих сполук за його участю.

В зоні сполук можна відзначити існування двох шарів майже однакового світло-сірого кольору. Зовнішній шар більш темний із стовбчатиими кристалами з поперечним розміром 0,5-1,0 мкм.

Структура азототитаноалітованого покриття на технічному залізі відрізняється від структури

титаноалітованого лише будовою дифузійної зони під шаром сполук. Зона стовбчастих кристалів, значно меншого поперечного розміру, ніж на титаноалітованих сталях. Крім того, зона стовбчастих зерен відділена від основного сплаву шаром нітриду титану TiN жовто – червоного кольору.

Встановлено, що при титануванні азотованого технічного заліза покриття складається з нітриду титану TiN. При титаноалітуванні утворення шару нітриду титану TiN спостерігається на певній відстані від поверхні, це зумовлено α - поліморфним перетворенням при легуванні аустеніту алюмінієм та титаном та відведенням азоту від поверхні. Відомо, що розчинність азоту в α - залізі незначна [1].

Аналіз результатів мікрорентгеноспектрального аналізу титаноалітованого технічного заліза показав наступне (табл. 2). Вміст титану та алюмінію на зовнішній стороні покриття становив відповідно 56,25 та 17,69 % атомних і монотонно зменшувався до границі розподілу зони сполук – зона стовбчастих кристалів, де становить відповідно 31,8 та 3,5 % атомних.

В стовбчастих зернах на відстані 40 мкм від шару сполук вміст титану та алюмінію становить відповідно 5,3 та 5,8 % атомних. Окремі темно-сірі включення в шарі сполук в зоні стовбчастих зерен

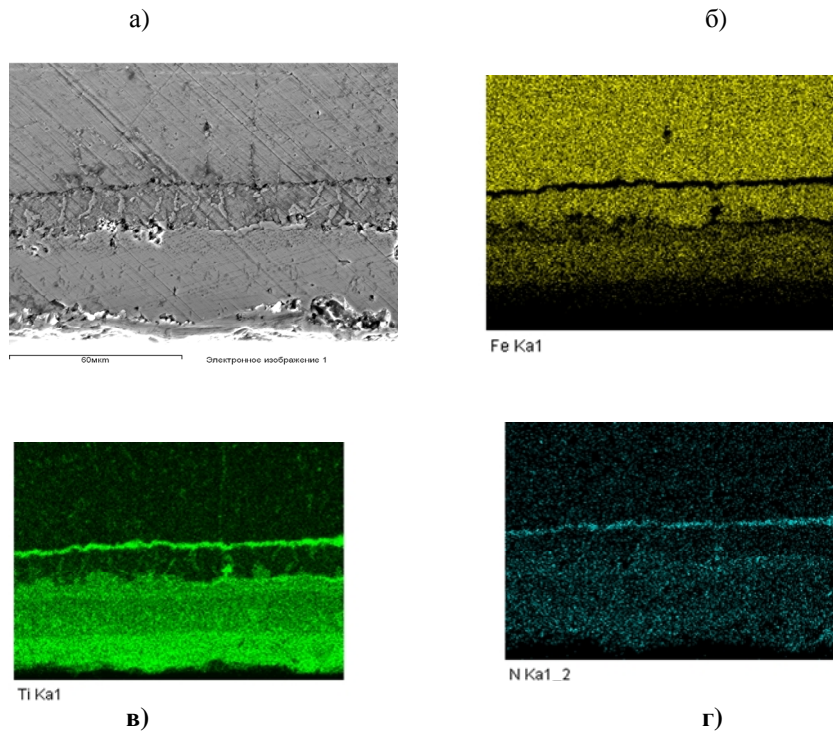


Рис. 2. Мікроструктура азототитаноалітованого технічного заліза: а-електронна фотографія; характеристичне рентгенівське випромінювання: б-залізо; в-титан; г-азот.

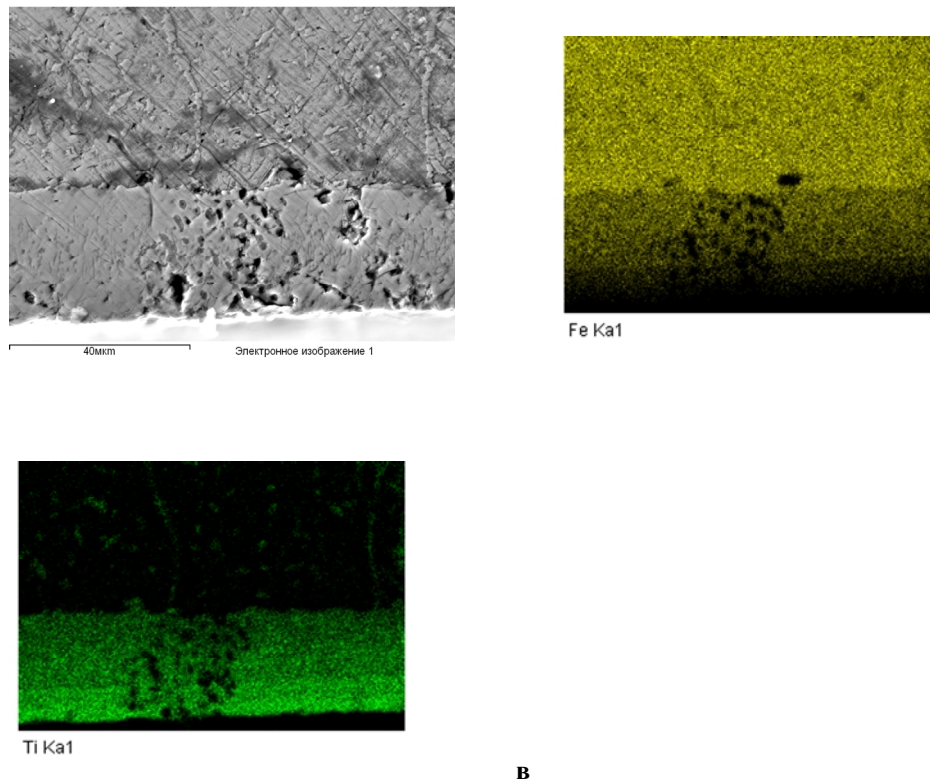


Рис. 3. Мікроструктура титаноалітованого технічного заліза: а-електронна фотографія; характеристичне рентгенівське випромінювання: б-залізо; в-титан.

відповідно до знімків в характеристичному рентгенівському випромінюванні збагачені алюмінієм, сполуки по границях стовбчастих зерен збагачені титаном.

Концентрація титану, алюмінію, заліза на зовнішній стороні азототитаноалітованого заліза

практично не відрізняється від титаноалітованого і становить відповідно 52,6; 15,3; 27,0 % атомних. Крім того в зоні сполук міститься азот, кількість якого становить 4,42% атомних на зовнішній стороні та 2,79% атомних на внутрішній.

Максимальна концентрація азоту має місце в

шарі нітриду титану TiN. За зоною нітридів на відстані 70 мкм від поверхні вміст титану та алюмінію в α – залізі залишається досить високим і становить відповідно 2,9 та 2,7 % атомних.

Результати вимірювання мікротвердості досліджених в роботі титаноалітованих та азототитаноалітованих покриттів на технічному залізі наведено в таблиці 2. Аналіз отриманих даних показав, що найвищу мікротвердість має шар нітриду титану TiN на азототитаноалітованому технічному залізі, яка становить 22,5-24,0 ГПа. Мікротвердість зони сполук на титаноалітованому технічному залізі монотонно зменшується від 8,0-8,2 ГПа на зовнішній стороні до 5,5-6,0 ГПа на внутрішній стороні.

Зона сполук на азототитаноалітованому технічному залізі характеризується більш високою мікротвердістю центральних та зовнішніх шарів – 9,2-9,8 ГПа. При цьому внутрішня частина зони сполук має мікротвердість на рівні 6,0-6,5 ГПа.

Отримані і досліджені в роботі комплексні азототитановані, азототитаноалітовані покриття за своєю структурою та властивостями можуть виявитися перспективними при експлуатації в умовах контактної взаємодії та в агресивних середовищах.

Висновки

Досліджено фазовий склад газового та конденсованого станів систем Ti-Al-Fe-N-Cl в інтервалі температур 500-1500 К; будову, фазовий та хімічний склади, мікротвердість титаноалітованих

покриттів на технічному залізі.

Встановлено, що для багатокомпонентних систем за участю насичуючих металів, хлору, азоту, кисню парціальний тиск хлоридів титану та алюмінію в інтервалі температур 1200-1400 К в системах з різним вмістом титану та алюмінію практично однаковий і знаходиться на рівні 10^3 - 10^4 Па. Можна вважати вірогідність одночасного насичення сплавів титаном та алюмінієм досить високою.

Встановлено, що за прийнятих умов насичення до складу покриттів входять інтерметаліди за участю титану, алюмінію та заліза, шари на основі твердого розчину титану та алюмінію в α – залізі; шар нітриду титану TiN на попередньо азотованому технічному залізі.

Мікротвердість зони сполук залежить від виду хіміко – термічної обробки і становить на титаноалітованому технічному залізі 5,5-8,2 ГПа, на попередньо азотованому – 6,0-9,8 ГПа. Мікротвердість шару на основі нітриду титану TiN складає 24,0-26,0 ГПа.

Хижняк В.Г. – д.т.н., професор кафедри металознавства і термічної обробки;
Аршук М.В. – аспірант кафедри металознавства і термічної обробки;
Лесечко Д.В. – аспірант кафедри металознавства і термічної обробки;
Лоскутова Т.В. – к.т.н., доцент кафедри металознавства і термічної обробки.

- [1] Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов *Химико – термическая обработка металлов*. М: Металлургия, 256с. (1985).
- [2] Г.В. Земсков, Р.Л. Коган *Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов*. Металлургия, М. 208с. (1978).
- [3] В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий. *Диффузионные карбидные покрытия*. Техника, К. 168 с. (1991).
- [4] Ю.Г. Гуревич, В.Я. Буланов, Н.В. Германюк, Н.Р. Фраге, С.Г. Напара – Волгина *Легирование железа через газовую хлоридную фазу*. УрО АН СССР, Свердловск. 190с. (1992).
- [5] Г.Б. Синярев, П.О. Ватолин, Б.Г. Трусов и др. *Использование ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов*. Наука, М. 254с. (1982).
- [6] В.Г. Хижняк Термодинамічні умови одержання двокомпонентних карбідних покриттів в газовій фазі за участю хлору при зниженому тиску // *Металознавство та обробка металів*, 2. сс. 38-41 (1997).
- [7] Г.В. Борисенок, Л.А. Васильев Л.Г. Ворошнин и др. *Химико – термическая обработка металлов и сплавов*. Справочник. Металлургия, М. 424 с. (1981).
- [8] Н.Г. Кайдаш Структура и состав жаростойких диффузионных покрытий на стали. В сб.:// *Неорганические и органические покрытия*. Наука, Ленинград. сс. 184-189 (1975).

V.G. Khyzhniak, M.V. Arshuk, D.V. Lesechko, T.V. Loskutova

Physical and Chemical Terms of Causing, Structure and Properties of Coverages, are with Participation of Titan and Aluminium on Technical Iron

NTUU «KPI», Ukraine, 03056, Kyiv, av. Peremogy, 37, 8(044)454-93-10, marina351@rambler.ru

Is explored fiziko - chemical requirements of process titanoalitirovaniya of alloys in the closed reactionary space in medium of chlorine under condition of low of pressure. The opportunity simultaneous saturation of alloys by titanium and aluminum in a wide gamut of densities sating elements in an original stock is shown.